

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
23 août 2001 (23.08.2001)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 01/60945 A2

- (51) Classification internationale des brevets⁷ :
C09K 11/85, C01F 17/00, G01T 1/202
- (51) LOEF, Edgar, Valentijn, Dieuwer [NL/NL]; Stootblok 60, NL-3071 AP Rotterdam (NL).
- (21) Numéro de la demande internationale :
PCT/EP01/01838
- (74) Mandataires : VIGNESOULT, Serge etc.; Saint-Gobain Recherche, 39, quai Lucien Lefranc, F-93300 Aubervilliers (FR).
- (22) Date de dépôt international :
16 février 2001 (16.02.2001)
- (81) États désignés (national) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.
- (25) Langue de dépôt : français
- (26) Langue de publication : français
- (30) Données relatives à la priorité :
1014401 17 février 2000 (17.02.2000) NL
- (84) États désignés (régional) : brevet ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), brevet eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- (71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) :
STICHTING VOOR DE TECHNISCHE WETENSCHAPPEN [NL/NL]; Van Vollenhovenlaan 661, NL-3527 JP Utrecht (NL).
- (72) Inventeurs; et
- (75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : DORENBOS, Pieter [NL/NL]; Leeuwendaallaan 107, NL-2281 GM Rijswijk (NL). VAN EIJK, Carel, Wilhelm, Eduard [NL/NL]; Gerbrandyalaan 48, NL-2625 LS Delft (NL). GÜDEL, Hans-Ulrich [CH/CH]; Oberriedstrasse 46, CH-3174 Thörishaus (CH). KRÄMER, Karl, Wilhelm [CH/CH]; Tannenweg 20, CH-3012 Bern (CH). VAN
- Publiée :
— sans rapport de recherche internationale, sera republiée dès réception de ce rapport
- En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.

(54) Title: SCINTILLATOR CRYSTALS, METHOD FOR MAKING SAME, USE THEREOF

(54) Titre : CRISTAUX SCINTILLATEURS, PROCEDE DE FABRICATION, APPLICATION DE CES CRISTAUX

(57) Abstract: The invention concerns an inorganic scintillator material of general composition $M_{1-x}Ce_xBr_3$, wherein: M is selected among lanthanides or lanthanide mixtures of the group consisting of La, Gd, Y in particular among lanthanides or lanthanide mixtures of the group consisting of La, Gd; and x is the molar rate of substitution of M with cerium, x being not less than 0.01 mol % and strictly less than 100 mol %. The invention also concerns a method for growing such a monocrystalline scintillator material, and the use of same as component of a scintillating detector for industrial and medical purposes or in the oil industry.

(57) Abrégé : L'invention a trait à un matériau scintillateur inorganique de composition générale $M_{1-x}Ce_xBr_3$, où M est choisi parmi les lanthanides ou les mélanges de lanthanides du groupe: La, Gd, Y, notamment choisi parmi les lanthanides ou les mélanges de lanthanides du groupe: La, Gd, et où x est le taux molaire de substitution de M par du cérium, avec x supérieur ou égal à 0,01 mole % et strictement inférieur à 100 moles %. L'invention concerne également un procédé de croissance d'un tel matériau scintillateur monocristallin, et l'utilisation d'un tel matériau scintillateur comme composant d'un détecteur de scintillation notamment pour les applications industrielles, médicales ou pétrolières.

WO 01/60945 A2

CRISTAUX SCINTILLATEURS, PROCEDE DE FABRICATION, APPLICATION DE CES CRISTAUX

La présente invention concerne des cristaux scintillateurs, un procédé de
5 fabrication permettant de les obtenir et l'utilisation desdits cristaux, notamment
dans des détecteurs pour rayons gamma et/ou rayons X.

Les cristaux scintillateurs sont largement utilisés dans des détecteurs pour
rayons gamma, rayons X, rayons cosmiques et particules dont l'énergie est de
l'ordre de 1 KeV et également supérieure à cette valeur.

10 Un cristal scintillateur est un cristal transparent dans le domaine de
longueur d'onde de scintillation, qui répond à une radiation incidente par
l'émission d'une impulsion lumineuse

A partir de tels cristaux, généralement de monocristaux, on peut fabriquer
des détecteurs où la lumière émise par le cristal que comprend le détecteur, est
15 couplée à un moyen de détection de la lumière et produit un signal électrique
proportionnel au nombre d'impulsions lumineuses reçus et à leur intensité. De tels
détecteurs sont utilisés notamment dans l'industrie pour des mesures d'épaisseur
ou de grammage, dans les domaines de la médecine nucléaire, de la physique,
de la chimie, de la recherche pétrolière.

20 Une famille de cristaux scintillateurs connus et utilisés largement est du
type iodure de Sodium dopé au Thallium, NaI (TI). Ce matériau scintillateur
découvert en 1948 par Robert Hofstadter et qui est à la base des scintillateurs
modernes reste encore le matériau prédominant dans ce domaine malgré près de
50 années de recherches sur d'autres matériaux. Cependant ces cristaux ont une
25 décroissance de scintillation peu rapide.

Un matériau également utilisé est le CsI, qui en fonction des applications
peut être utilisé pur, ou dopé soit avec du Thallium (TI) soit avec du Sodium (Na).

Une famille de cristaux scintillateurs qui a connu un grand développement
est du type germanate de Bismuth (BGO). Les cristaux de la famille BGO ont des
30 constantes de temps de décroissance élevées, qui limitent l'emploi de ces cristaux
à de faibles taux de comptage.

Une famille plus récente de cristaux scintillateurs a été développée dans
les années 1990 et est du type oxyorthosilicate de Lutécium activé au cérium

.LSO(Ce). Cependant ces cristaux sont très hétérogènes et ont des points de fusion très élevés (environ 2200°C).

Le développement de nouveaux matériaux scintillateurs aux performances améliorées fait l'objet de nombreuses études.

- 5 Un des paramètres que l'on cherche à améliorer est la résolution en énergie.

En effet dans la plupart des applications des détecteurs nucléaires, une bonne résolution en énergie est souhaitée. La résolution en énergie d'un détecteur de rayonnement nucléaire détermine en effet sa capacité à séparer des énergies de rayonnement très voisines. Elle est usuellement déterminée pour un
10 détecteur donné à une énergie donnée, comme la largeur à mi hauteur du pic considéré sur un spectre en énergie obtenu à partir de ce détecteur, rapportée à l'énergie à la centroïde du pic (voir notamment : G.F Knoll, "Radiation Detection and Measurement", John Wiley and Sons, Inc, 2nd édition, p 114). Dans la suite
15 du texte, et pour toutes les mesures effectuées, la résolution est déterminée à 662 keV, énergie de l'émission gamma principale du ¹³⁷Cs.

Plus la résolution en énergie est faible, meilleure est la qualité du détecteur. On considère que des résolutions en énergie de l'ordre de 7 % permettent d'obtenir de bons résultats. Néanmoins des valeurs inférieures de résolution
20 présentent un grand intérêt.

Par exemple, dans le cas d'un détecteur utilisé pour analyser différents isotopes radioactifs, une meilleure résolution en énergie permet une meilleure distinction de ces isotopes.

Une augmentation de la résolution en énergie est particulièrement
25 avantageuse pour un dispositif d'imagerie médicale par exemple de type Gamma camera d'Anger ou Tomographe à Emission de Positron (TEP), car elle permet d'améliorer fortement le contraste et la qualité des images, permettant ainsi une détection plus précise et plus précoce des tumeurs.

Un autre paramètre très important est la constante de temps de
30 décroissance de la scintillation(dite " decay time "), ce paramètre est usuellement mesuré par la méthode dite "Start Stop" ou "Multi hit method", (décrite par W.W Moses (Nucl. Instr and Meth. A336 (1993) 253).

Une constante de temps de décroissance la plus faible possible est souhaitée, de façon à pouvoir augmenter la fréquence de fonctionnement des

détecteurs. Dans le domaine de l'imagerie médical nucléaire, ceci permet par exemple de réduire considérablement les durée d'examens. Une constante de temps de décroissance peu élevée permet de plus d'améliorer la résolution temporelle des dispositifs détectant des évènements en coïncidence temporelle.

- 5 C'est le cas des Tomographes à Emission de Positron (TEP), où la réduction de la constante de temps de décroissance du scintillateur permet d'améliorer significativement les images en rejetant avec plus de précision les évènements non coïncidents.

En général le spectre de déclin de scintillation en fonction du temps peut
10 être décomposé en une somme d'exponentielles caractérisées chacune par une constante de temps de décroissance

La qualité d'un scintillateur est essentiellement déterminée par les propriétés de la contribution de la composante d'émission la plus rapide.

Les matériaux scintillateurs usuels ne permettent pas d'obtenir, à la fois des
15 bonnes résolutions en énergie et des constantes de temps de décroissance rapides.

En effet des matériaux comme le NaI(Tl) présentent une bonne résolution en énergie sous excitation gamma, d'environ 7 % mais une constante de temps de décroissance élevée d'environ 230 ns. De même CsI(Tl) et CsI(Na) ont des
20 constantes de temps de décroissance élevées, notamment supérieures à 500 ns.

Des constantes de temps de décroissance peu élevées peuvent être obtenues avec LSO(Ce), notamment de l'ordre de 40 ns, mais la résolution en énergie sous excitation gamma à 662 keV de ce matériau est généralement supérieure à 10 %.

25 Récemment des matériaux scintillateurs ont été divulgués par O. Guillot-Noël et al. (" Optical and scintillation properties of cerium doped LaCl_3 , LuBr_3 and LuCl_3 " in Journal of Luminescence 85 (1999) 21-35). Cet article décrit les propriétés de scintillation de composés dopés au cérium tels que LaCl_3 dopé par 0,57 mole % Ce ; LuBr_3 dopé par 0,021 mole %, 0,46 mole % et 0,76 mole % Ce ;
30 LuCl_3 dopé par 0,45 mole % Ce. Ces matériaux scintillateurs ont des résolutions en énergie assez intéressantes, de l'ordre de 7 % et des constantes de temps de décroissance de la composante rapide de scintillation assez faibles, notamment comprises entre 25 et 50 ns. Cependant l'intensité de la composante rapide de

ces matériaux est faible, notamment de l'ordre de 1000 à 2000 photons par MeV et ne permet pas leur emploi en tant que composant d'un détecteur performant.

L'objet de la présente demande porte sur un matériau susceptible de présenter une constante de temps de décroissance faible, notamment au moins équivalente à celle du LSO(Ce), et dont l'intensité de la composante rapide de scintillation est adaptée à la réalisation de détecteur performant, notamment est supérieure à 4000 ph/MeV (photon par MeV), voire même supérieure à 8000 ph/MeV (photon par MeV), et de manière préférée une bonne résolution en énergie, notamment au moins aussi bonne que celle de NaI(Tl).

Ce but est atteint selon l'invention par un matériau scintillateur inorganique de composition générale $M_{1-x}Ce_xBr_3$,

où M est choisi parmi les lanthanides ou les mélanges de lanthanides du groupe : La, Gd, Y, notamment choisi parmi les lanthanides ou les mélanges de lanthanides du groupe : La, Gd,

et où x est le taux molaire de substitution de M par du cérium, nommé par la suite « taux de cérium », avec x supérieur ou égal à 0,01 mole % et strictement inférieur à 100 moles %.

On entend par lanthanides les éléments de transition de numéro atomique 57 à 71, ainsi que l'Yttrium (Y), comme il est usuel dans le domaine technique de l'invention.

Un matériau scintillateur inorganique selon l'invention est substantiellement constitué de $M_{1-x}Ce_xBr_3$, et peut comprendre également des impuretés usuelles dans le domaine technique de l'invention. Les impuretés usuelles sont en général des impuretés provenant des matières premières dont le taux est notamment inférieur à 0,1%, voire même inférieur à 0,01%, et/ou des phases parasites dont le pourcentage volumique est notamment inférieur à 1%.

En effet, les inventeurs ont su montrer que les composés de $M_{1-x}Ce_xBr_3$ définis ci-dessus, comprenant du cérium présentent des propriétés remarquables. L'émission de scintillation de ces matériaux présente une composante rapide intense (d'au moins 10000 ph/MeV) et de constante de temps de décroissance faible, de l'ordre de 20 à 40 ns.

Un matériau préféré selon l'invention est de formule $La_{1-x}Ce_xBr_3$, en effet ce matériau présente simultanément une excellente résolution en énergie à 662 keV, notamment inférieure à 5 %, et même à 4 %.

Selon un mode de réalisation, le matériau scintillateur selon l'invention a une résolution en énergie inférieure à 5 % à 662 keV.

Selon un autre mode de réalisation, le matériau scintillateur selon l'invention a une constante de temps de décroissance rapide inférieure à 40 ns, voire même inférieure à 30 ns.

Selon un mode de réalisation préféré, le matériau scintillateur selon l'invention a à la fois une résolution en énergie inférieure à 5 % à 662 keV et une constante de temps de décroissance rapide inférieure à 40 ns, voire même inférieure à 30 ns.

De manière préférée, le taux de cérium, x , est d'au moins 1 mole % et est compris notamment entre 1 et 90 mole %, et même notamment supérieur ou égal à 2 mole %, voire même supérieur ou égal à 4 mole %, et/ou de préférence inférieur ou égal à 50 mole %, voire même inférieur ou égal à 30 mole %.

Selon un autre mode de réalisation le taux de cérium x est compris entre 0,01 mole % et 1 mole %, notamment au moins égal à 0,1 mole %, voire au moins égal à 0,2 mole %. Le taux de cérium est de manière préférée sensiblement égal à 0,5 mole %.

Selon un mode de réalisation le matériau scintillateur selon l'invention est un monocristal permettant d'obtenir des pièces d'une grande transparence dont les dimensions sont suffisantes pour arrêter et détecter efficacement les rayonnements à détecter, y compris à haute énergie. Le volume de ces monocristaux est notamment de l'ordre de 10 mm^3 , voire supérieur à 1 cm^3 et même supérieur à 10 cm^3 .

Selon un autre mode de réalisation, le matériau scintillateur selon l'invention est une poudre ou polycristal par exemple sous la forme de poudres mélangées avec un liant ou bien sous forme de sol-gel.

L'invention concerne également un procédé pour l'obtention du matériau scintillateur $M_{1-x}\text{Ce}_x\text{Br}_3$, défini ci-dessus, sous forme de monocristal par méthode de croissance Bridgman, par exemple en ampoules de quartz scellées sous vide, notamment à partir d'un mélange de poudres commerciales de MBr_3 et CeBr_3 .

L'invention concerne également l'utilisation du matériau scintillateur ci-dessus comme composant d'un détecteur de rayonnement notamment par rayons gamma et/ou rayons X.

Un tel détecteur comprend notamment un photodétecteur couplé optiquement au scintillateur pour produire un signal électrique en réponse à l'émission d'une impulsion de lumière produite par le scintillateur.

Le photodétecteur du détecteur peut notamment être un photomultiplicateur, ou bien une photodiode, ou bien un capteur CCD.

L'utilisation préférée de ce type de détecteur porte sur la mesure de rayonnements gamma ou X ; un tel système est également susceptible de détecter les rayonnements Alpha, Beta et les électrons. L'invention concerne également l'utilisation du détecteur ci-dessus dans les appareils de médecine nucléaire, notamment les Gamma caméra de type Anger et les scanners à Tomographie d'Emission de Positron (voir par exemple C.W.E. Van Eijk, "Inorganic Scintillator for Medical Imaging", International Seminar New types of Detectors, 15-19 May 1995 – Archamp, France. Publié dans "Physica Medica", Vol XII, supplément 1, Juin 96).

Selon une autre variante, l'invention concerne l'utilisation du détecteur ci-dessus dans les appareils de détection pour forage pétrolier, (voir par exemple "Applications of scintillation counting and analysis", dans "Photomultiplier tube, principle and application", chapitre 7, Philips).

D'autres détails et caractéristiques ressortent de la description ci-après de modes de réalisation préférés non limitatifs et de données obtenues sur des échantillons constitués de monocristaux selon l'invention.

Le tableau 1 présente les résultats de caractéristiques de scintillation pour des exemples selon l'invention (exemples 1 à 5) ainsi que des exemples comparatifs (exemples A à G).

x correspond au taux, exprimé en mole %, de cérium substitué à l'atome M

Les mesures sont effectuées sous une excitation de rayon γ à 662 keV. Les conditions de mesures sont précisées dans la publication de O. Guillot-Noël, citée plus haut.

L'intensité d'émission est exprimée en photon par MeV.

L'intensité d'émission est reportée en fonction du temps d'intégration jusqu'à 0,5, 3 et 10 microsecondes .

La composante rapide de scintillation est caractérisée par sa constante de temps de décroissance "decay time", τ , en nanoseconde, et par son intensité de

scintillation (en photon/MeV), qui représente la contribution de cette composante au nombre total de photons émis par le scintillateur

Les échantillons correspondants aux mesures des exemples sont des petits monocristaux, de l'ordre de 10mm^3 .

5 Du tableau 1, on constate que les composés selon l'invention de type $M_{1-x}\text{Ce}_x\text{Br}_3$ comprenant du cérium (ex1 à ex5) présentent tous des constantes de temps de décroissance de la composante rapide de fluorescence très avantageuses, comprises entre 20 et 40 ns et l'intensité de scintillation de cette composante rapide est remarquable et est très supérieure à 10000 ph/MeV : elle
10 atteint en effet environ 40000 ph/MeV.

En outre la résolution, R%, des exemples selon l'invention (ex1 à ex4) où $M = \text{La}$, est excellente et revêt un caractère inattendu, avec des valeurs comprises entre 3 et 4 %, nettement améliorée par rapport au NaI(Tl).

En effet les composés connus de bromure de lanthanides (exemples A ,B
15 et C) ne présentent pas un ensemble de caractéristiques de scintillation aussi remarquable. Par exemple les bromures de Lutécium (exemples B et C) dopés au cérium ont une bonne résolution, R%, mais l'intensité de la composante rapide est faible, très sensiblement inférieure à 4000 ph/MeV. Les fluorures de lanthanides connus (exemples D, E, F, G) ont quant à eux une très faible intensité d'émission.

20 De manière particulièrement surprenante, les inventeurs ont constaté une augmentation considérable de l'intensité de la composante rapide d'émission pour des bromures de La et de Gd contenant du cérium.

Les matériaux scintillateurs selon l'invention, en particulier les matériaux de composition générale $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{Br}_3$, ont des performances qui sont particulièrement
25 adaptés pour augmenter les performances des détecteurs, à la fois en terme de résolution en énergie, de résolution temporelle et de taux de comptage.

Exemple	Matrice	x : mole % Ce ³⁺	Intensité d'émission (photons/MeV)			Résolution : (R %)	Composante rapide	
			0,5 μ s	3 μ s	10 μ s		τ (ns)	Intensité (ph/MeV)
ex1	LaBr ₃	0,5	63000	63000	63000	3	35	56700
ex2	LaBr ₃	2	48000	48000	48000	4	23	43700
ex3	LaBr ₃	4	48000	48000	48000	3,7	21	44200
ex4	LaBr ₃	10	45000	45000	45000	3,9	24	41400
ex5	GdBr ₃	2	28000	38000	44000	> 20	20	11400
A	LaBr ₃	0	13000	17000	17000	15	365	11200
B	LuBr ₃	0,46	9000	14000	18000	7,8	32	1800
C	LuBr ₃	0,76	10000	17000	24000	6,5	32	2400
D	LaF ₃	1	\approx 440	\approx 440	440	> 20	3	<100
E	LaF ₃	10	\approx 2200	\approx 2200	2200	> 20	3	<300
F	LaF ₃	50	\approx 1900	\approx 1900	1900	> 20	3	<200
G	CeF ₃	100	\approx 4400	\approx 4400	4400	> 20	3	<200

Tableau 1

REVENDEICATIONS

1. Matériau scintillateur inorganique de composition générale $M_{1-x}Ce_xBr_3$,
où M est choisi parmi les lanthanides ou les mélanges de lanthanides du
groupe : La, Gd, Y, notamment choisi parmi les lanthanides ou les mélanges de
5 lanthanides du groupe : La, Gd,
et où x est le taux molaire de substitution de M par du cérium, avec x
supérieur ou égal à 0,01 mole % et strictement inférieur à 100 moles %.
2. Matériau scintillateur selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** M
est du lanthane (La).
- 10 3. Matériau scintillateur selon l'une des revendications 1 ou 2, **caractérisé
en ce que** x supérieur à 1 mole %, et/ou inférieur ou égal à 90 moles %, voire
inférieur ou égal à 50 moles %, et même inférieur ou égal à 30 moles %.
4. Matériau scintillateur selon la revendication 3, **caractérisé en ce que**
 $2 \text{ mole \%} \leq x \leq 30 \text{ mole \%}$.
- 15 5. Matériau scintillateur selon l'une des revendications 1 ou 2, **caractérisé
en ce que** $0,01 \text{ mole \%} < x \leq 1 \text{ mole \%}$, notamment supérieur ou égal à 0,1
mole %, notamment sensiblement égal à 0,5 mole %.
6. Matériau scintillateur selon l'une quelconque des revendications
précédentes, **caractérisé en ce que** le matériau scintillateur est un monocristal
20 notamment supérieur à 10 mm^3 , voire supérieur à 1 cm^3 .
7. Matériau scintillateur selon l'une quelconque des revendications 1 à 5,
caractérisé en ce que le matériau scintillateur est une poudre ou un polycristal.
8. Procédé de croissance du matériau scintillateur monocristallin selon la
revendication 6, **caractérisé en ce que** le monocristal est obtenu par méthode de
25 croissance Bridgman, notamment en ampoules de quartz scellées sous vide, par
exemple à partir d'un mélange de poudres de MBr_3 et $CeBr_3$.
9. Utilisation du matériau scintillateur selon l'une quelconque des
revendications 1 à 7 comme composant d'un détecteur de scintillation notamment
pour des applications dans l'industrie, le domaine médical et/ou la détection pour
30 le forage pétrolier
10. Utilisation du détecteur de scintillation selon la revendication 9 comme
élément d'un scanner à Tomographie d'Emission de Position ou d'une Gamma
Caméra de type Anger.